



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

627 485

21 Gesuchsnummer: 8278/77

73 Inhaber:  
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

22 Anmeldungsdatum: 05.07.1977

72 Erfinder:  
Dr. Herbert Hugl, Leverkusen 1 (DE)  
Dr. Karl Heinz Schündehütte, Leverkusen 3 (DE)  
Dr. Kersten Trautner, Köln 80 (DE)  
Dr. Gerhard Wolfrum, Leverkusen 31 (DE)

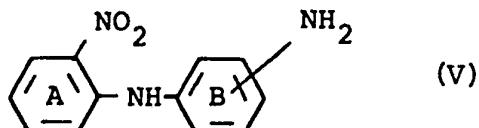
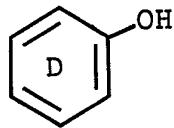
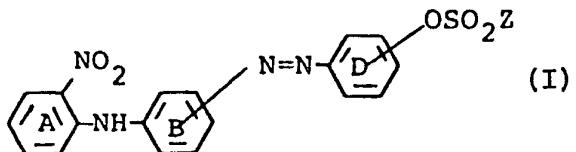
24 Patent erteilt: 15.01.1982

74 Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 15.01.1982

54 Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.

57 Man erhält die sulfonsäuregruppenfreien Nitroazofarbstoffe der Formel I - die Bedeutung der Symbole ist dem Patentanspruch 1 zu entnehmen - durch Kuppeln eines diazotierten Amins der Formel V auf ein Phenol der Formel

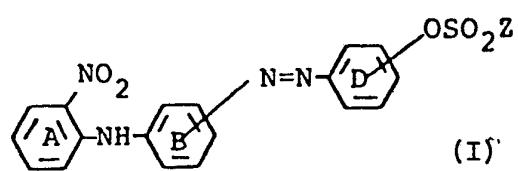


und nachfolgende Veresterung des so erhaltenen Azofarbstoffs mit einem Sulfonsäurehalogenid der Formel Hal - SO<sub>2</sub> Z .

Die Farbstoffe sind sehr farbstark und eignen sich als Dispersionsfarbstoffe zum Färben von Synthesefasern.

## PATENTANSPRÜCHE

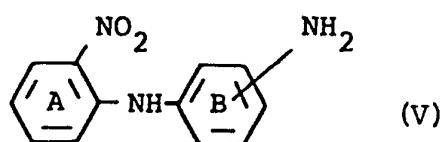
1. Verfahren zur Herstellung sulfonsäuregruppenfreier Azofarbstoffe der Formel



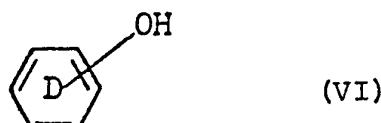
worin

Z für einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest steht, die Ringe

A, B und D weitere nichtionogene Substituenten enthalten können, die Azogruppe in meta- oder para-Stellung zur Aminogruppe des Diphenylamins und der Rest  $-\text{OSO}_2\text{Z}$  ortho- oder paraständig zur Azogruppe steht, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel

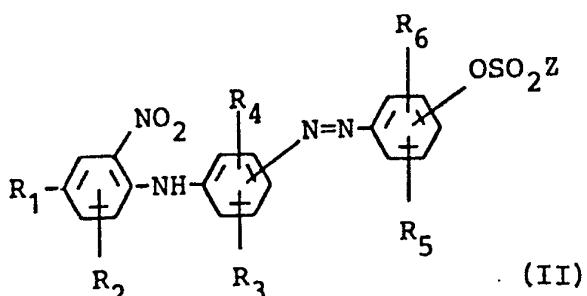


diazotiert auf ein Phenol der Formel



kuppelt und die phenolische Gruppe der dabei erhaltenen Azo-  
verbindung mit einem Sulfohalogenid der Formel  $\text{Hal}-\text{SO}_2\text{Z}$   
verestert.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Azofarbstoffen der Formel



R<sub>1</sub> für H, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, Halogen, Alkyl, SO<sub>2</sub>X<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>OX<sub>1</sub>, CONX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, SCN, OX<sub>1</sub>, SX<sub>1</sub> oder NX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>,  
R<sub>2</sub> für H, NO<sub>2</sub>, Halogen, Alkyl, OX<sub>1</sub> oder Aryl,  
R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander für H, Halogen, Alkyl, SO<sub>2</sub>X<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>OX<sub>1</sub>, COX<sub>1</sub>, CONX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, NX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, OH, OX<sub>1</sub> oder Aryl,  
R<sub>5</sub> für H, Halogen, Alkyl, OX<sub>1</sub> oder Aryl und  
R<sub>6</sub> für H oder Alkyl stehen,

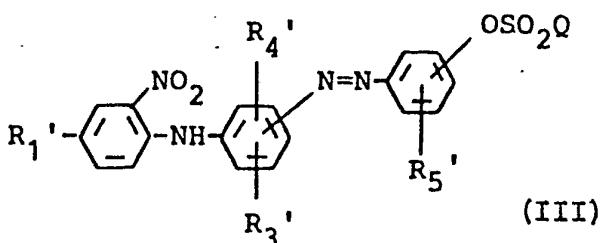
wobei

X<sub>1</sub> Alkyl, Aryl oder Aralkyl und

X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, den Rest eines Heterocyclus oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- bis 7-gliedrigen gesättigten Heterocyclus bedeuten sowie

Z für Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und wobei die vorstehend genannten Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste sowie die heterocyclischen Reste weitere nichtionogene Substituenten enthalten können.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Azofarbstoffen der Formel



worin

Q für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Aralkyl oder Aryl,

R<sub>1</sub>' für H, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>X<sub>1</sub>', SO<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>'X<sub>3</sub>', SO<sub>2</sub>OX<sub>1</sub>',

COX<sub>1</sub>' oder CONX<sub>1</sub>'X<sub>2</sub>',

R<sub>3</sub>' für H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder

SO<sub>2</sub>NX<sub>1</sub>'X<sub>2</sub>',

R<sub>4</sub>' für H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

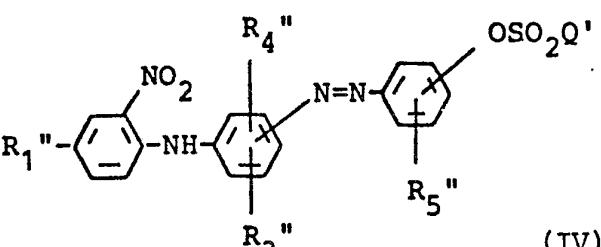
R<sub>5</sub>' für H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen,

wobei

X<sub>1</sub>' für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder Phenäthyl und  
X<sub>2</sub>' und X<sub>3</sub>' unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phe-

nyl, Benzyl oder Phenäthyl stehen, und wobei die genannten Alkylreste durch Chlor und die genannten Phenylreste durch Chlor, Methyl, Äthyl, Methoxy oder Äthoxy weiterversubstituiert sein können.

4. Verfahren nach Anspruch 3 zur Herstellung von Azofarbstoffen der Formel



worin

Q'' für Phenyl, o-, m-, p-Tolyl oder o-, m-, p-Chlorphenyl,

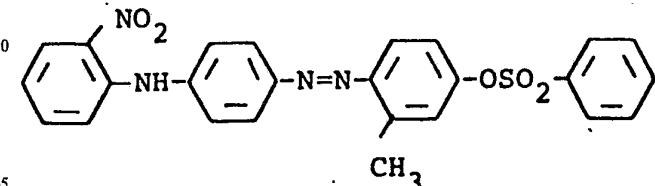
R<sub>1</sub>'' für H, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>X<sub>1</sub>', SO<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>'X<sub>3</sub>' oder SO<sub>2</sub>OX<sub>1</sub>',

R<sub>3</sub>'' und R<sub>4</sub>'' unabhängig voneinander für Halogen, Methyl, Äthyl, Methoxy oder Äthoxy und

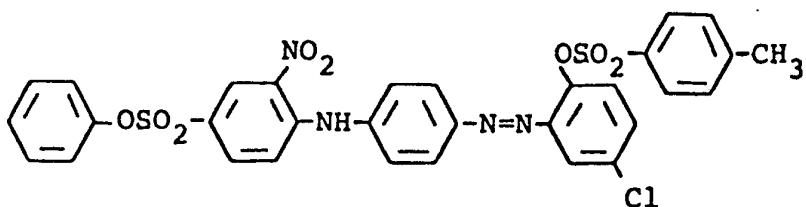
R<sub>5</sub>'' für H, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen, wobei

X<sub>1</sub>', X<sub>2</sub>' und X<sub>3</sub>' die genannte Bedeutung haben.

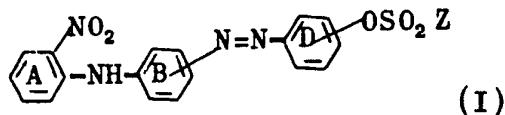
5. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des Azofarbstoffes der Formel



6. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des Azofarbstoffes der Formel



Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung sulfonsäuregruppenfreier Nitroazofarbstoffe der Formel



worin

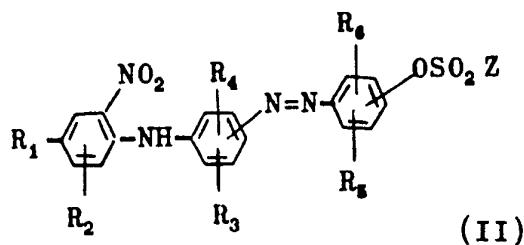
Z für einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest steht, die Ringe

A, B und D weitere, in der Azofarbstoffchemie übliche nichtionogene Substituenten enthalten können, die Azogruppe in meta- oder para-Stellung zur Aminogruppe des Diphenylamins und der Rest

-OSO<sub>2</sub>Z ortho- oder paraständig zur Azogruppe steht.

Geeignete Reste Z sind Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- und insbesondere Arylreste.

Bevorzugte Farbstoffe entsprechen der Formel



worin

R<sub>1</sub> für H, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, Halogen, Alkyl, SO<sub>2</sub>X<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>OX<sub>1</sub>, CONX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, SCN, OX<sub>1</sub>, SX<sub>1</sub> oder NX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>,

R<sub>2</sub> für H, NO<sub>2</sub>, Halogen, Alkyl, OX<sub>1</sub> oder Aryl,

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander für H, Halogen, Alkyl, SO<sub>2</sub>X<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>OX<sub>1</sub>, COX<sub>1</sub>, CONX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, NX<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, OH, OX<sub>1</sub> oder Aryl,

R<sub>5</sub> für H, Halogen, Alkyl, OX<sub>1</sub> oder Aryl,

R<sub>6</sub> für H oder Alkyl stehen,

wobei

X<sub>1</sub> Alkyl, Aryl oder Aralkyl und

X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, den Rest eines Heterocyclus oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- bis 7-gliedrigen gesättigten Heterocyclus bedeuten. Die Azogruppe steht in den erfindungsgemäß herzustellenden Farbstoffen in meta- oder para-Stellung zur Aminogruppe des Diphenylamins, der Rest

-OSO<sub>2</sub>Z ortho- oder paraständig zur Azogruppe und

Z hat die obengenannte Bedeutung.

Die vorstehend genannten Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste sowie die heterocyclischen Reste können weitere nichtionogene Substituenten enthalten.

Im Rahmen dieser Erfindung geeignetes Alkyl ist insbesondere solches mit 1-4 C-Atomen, das einmal durch Cyan, Halogen wie Chlor, Brom oder Fluor, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy weiter substituiert sein kann, beispielsweise Methyl, Äthyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Cyanäthyl oder 2-Chloräthyl.

Geeignetes Aryl ist insbesondere gegebenenfalls 1-3 mal

durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl.

Geeignetes Alkoxy ist insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy wie Methoxy, Äthoxy, Butoxy.

Geeignetes Halogen ist Chlor, Brom, Fluor, vorzugsweise aber Chlor.

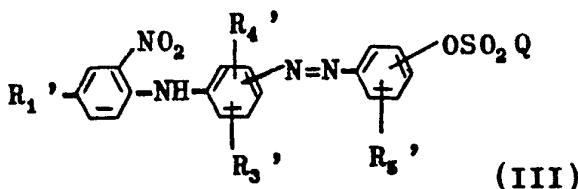
Geeignetes Aralkyl ist beispielsweise Benzyl oder Phenäthyl.

Geeignetes Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

Ein geeigneter heterocyclicscher Rest ist beispielsweise der 3-Sulfonarylrest oder der 2-Pyridylrest.

Geeignete Reste von Heterocyclen, die X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> unter Einschluss des N-Atoms bilden, sind Piperidinyl, Pyrrolidinyl und Morpholinyl

Besonders bevorzugte Farbstoffe sind solche der Formel



worin

Q für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Aralkyl oder Aryl,

R<sub>1</sub>' für H, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>X<sub>1</sub>', SO<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>'X<sub>3</sub>', SO<sub>2</sub>OX<sub>1</sub>',

COX<sub>1</sub>' oder CONX<sub>1</sub>'X<sub>2</sub>',

R<sub>3</sub>' für H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder

SO<sub>2</sub>NX<sub>1</sub>'X<sub>2</sub>',

R<sub>4</sub>' für H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

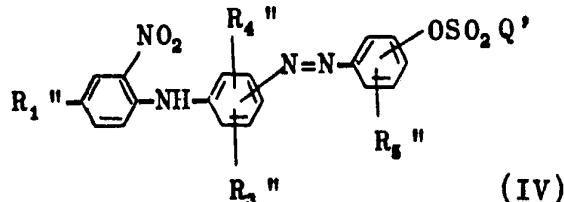
R<sub>5</sub>' für H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen, wobei

X<sub>1</sub>' für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder Phenäthyl und

X<sub>2</sub>' und X<sub>3</sub>' unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder Phenäthyl stehen.

Die Azogruppe steht in den genannten Farbstoffen in meta- oder para-Stellung zur Aminogruppe des Diphenylamins, die -OSO<sub>2</sub>Q-Gruppe ortho- oder paraständig zur Azogruppe. Die genannten Alkylreste können durch Chlor, die genannten Phenylreste durch Chlor, Methyl, Äthyl, Methoxy oder Äthoxy weitersubstituiert sein.

Ganz besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formel



worin

Q' für Phenyl, o-, m-, p-Tolyl oder o-, m-, p-Chlorphenyl,

R<sub>1</sub>'' für H, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>X<sub>1</sub>', SO<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>'X<sub>3</sub>' oder SO<sub>2</sub>OX<sub>1</sub>',

R<sub>3</sub>'' und R<sub>4</sub>'' unabhängig voneinander für H, Halogen, Methyl, Äthyl, Methoxy und Äthoxy,

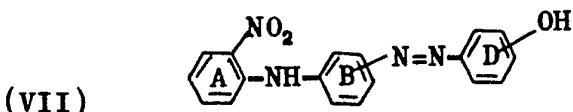
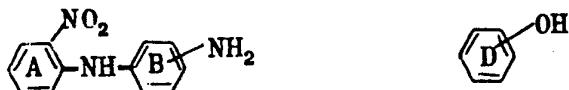
R<sub>5</sub>'' für H, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen, wobei

X<sub>1</sub>', X<sub>2</sub>' und X<sub>3</sub>' die obengenannte Bedeutung haben; die

Azogruppe in meta- oder para-Stellung zur Aminogruppe des Diphenylamins und die  $-\text{OSO}_2\text{Q}'$ -Gruppe ortho- oder para-ständig zur Azogruppe steht.

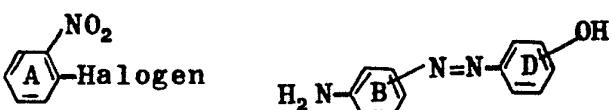
Unter den genannten Farbstoffen sind wiederum jene bevorzugt, bei denen  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_1'$  und  $\text{R}_1''$  für Wasserstoff steht.

Die Farbstoffe werden hergestellt, indem man ein Amin der Formel (V) diazotiert und auf ein Phenol der Formel (VI) kuppelt und die phenolische Gruppe der dabei erhaltenen Azoverbindung (VII)



mit einem entsprechenden, den Rest  $-\text{SO}_2\text{Z}$  einführenden Sulfatogenid verestert.

Man kann übrigens auch so vorgehen, dass man ein o-Nitrohalogenbenzol der Formel (VIII) mit einem Aminoazofarbstoff der Formel (IX) kondensiert



und die phenolische Gruppe in dem Kondensationsprodukt (VII) mit einem Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsulfatogenid verestert.

Geeignete Diazokomponenten der Formel (V) sind beispielsweise:

2-Nitro-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-3'-methoxy-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-2'-methyl-4'-aminodiphenylamin, 2,4-Dinitro-2',5'-dimethoxy-4'-aminodiphenylamin, 2,4-Dinitro-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-dimethylaminosulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-dibutylaminosulfonyl-3'-methoxy-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-methyläthylaminosulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-diphenylaminosulfonyl-2'-äthyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-benzylmethylaminosulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-(N-2-phenäthyl-N-methyl)-sulfamoyl-3'-methyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-äthylsulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2,6-Dinitro-4-benzylsulfonyl-2',5'-dichlor-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-cyan-3'-methyl-sulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-diäthylamino-carbonyl-2',5'-dichlor-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-diphenylaminocarbonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-morpholinyl-(1)-carbonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-pyrrolidinyl-(1)-carbonyl-3'-methoxy-4'-amino-diphenylamin, 2-Nitro-4-methoxycarbonyl-3'-chlor-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-carboxy-3'-dimethylamino-sulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-cyano-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-butoxycarbonyl-3'-äthyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-sulfo-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-butoxycarbonyl-3'-äthyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-di-(2-cyanäthyl)-aminosulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-morpholinyl-(1)-sulfonyl-3'-methoxy-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-pyrrolidinyl-(1)-sulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2,6-Dinitro-3'-N-Benzyl-N-methylsulfamoyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-methyl-(4-chlorophenyl)-amino-sulfonyl-3'-methyl-

4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-N-cyclohexyl-N-methylsulfamoyl-4'-aminodiphenylamin, 2,4-Dinitro-2'-methoxy-4'-amino-5'-methoxy-diphenylamin, 2-Nitro-4-cyano-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-trifluormethyl-4'-aminodiphenylamin,

5 2-Nitro-4-dimethylaminocarbonyl-3'-methoxy-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-benzylcarbonyl-3'-methyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-phenoxy sulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-butoxysulfonyl-2',5'-dichlor-4'-aminodiphenylamin,

10 2-Nitro-4-benzoyloxysulfonyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-rhodano-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-methoxy-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-phenoxyl-3'-methyl-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-butylmercapto-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-(4-methylphenylmercapto)-4'-aminodiphenylamin,

15 2-Nitro-4-diäthylamino-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-methyl-3'-methoxy-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-3'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-3'-amino-4'-methyl-diphenylamin, 2-Nitro-3'-amino-4'-methoxy-diphenylamin, 2,4-Dinitro-3'-amino-4'-methyl-diphenylamin,

20 2-Nitro-4-cyano-3'-amino-diphenylamin, 2-Nitro-4-trifluormethyl-3'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-trifluormethyl-3'-amino-4'-methoxy-diphenylamin, 2-Nitro-4-phenylaminosulfonyl-3'-amino-diphenylamin, 2-Nitro-4-methylsulfonyl-3'-amino-4'-chlor-diphenylamin, 2-Nitro-4-phenoxy sulfonyl-3'-amino-diphenylamin, 2-Nitro-4-äthoxysulfonyl-3'-amino-4'-methyl-diphenylamin, 2-Nitro-4-methyl-äthylaminocarbonyl-3'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-phenoxy carbonyl-3'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-butoxy-3'-aminodiphenylamin.

25 Als geeignete phenolische Kupplungskomponenten (VI) seien beispielsweise genannt:

Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 1-Hydroxy-4-äthylbenzol, 1-Hydroxy-4-tert.-butyl-benzol, 1-Hydroxy-2-äthylbenzol, 1-Hydroxy-2-isopropyl-benzol, 1-Hydroxy-2-sek.butylbenzol, 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol, p-Chlorphenol,

30 2-Hydroxy-1,4-dimethyl-benzol, 4-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol, 2-Hydroxy-1,3-diäthyl-benzol, 1-Hydroxy-2-methoxy-benzol, 1-Hydroxy-3-methoxy-benzol, m-Chlorphenol, 4-Hydroxy-diphenyl, 3-Chlor-2-hydroxybiphenyl, 1-Hydroxy-3-äthoxybenzol, 1-Hydroxy-4-butoxy-benzol, 1-Hydroxy-3-butoxy-benzol, 2-Hydroxy-diphenyl, o-Chlorphenol, 6-Chlor-methylphenol.

35 Als geeignete  $-\text{SO}_2$ -Alkylreste einführende Acylierungsmittel seien beispielsweise genannt:

Methan-sulfonsäure-chlorid, Äthan-sulfonsäure-chlorid, Butan-sulfonsäure-chlorid, Octan-sulfonsäure-chlorid, Chlor-methan-sulfonsäure-chlorid, Chlorbutan-sulfonsäure-chlorid, Dimethylamino-sulfonsäure-chlorid beziehungsweise die entsprechenden Alkylsulfonsäure-bromide.

40 Als geeignete  $-\text{SO}_2$ -Arylreste einführende Acylierungsmittel seien beispielsweise genannt:

Benzol-sulfonsäure-chlorid, o-, m-, p-Chlorbenzol-sulfonsäurechlorid, 3,4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-chlorid, 2,5-Dichlorbenzol-sulfonsäure-chlorid, o-, m-, p-Toluol-sulfonsäurechlorid, o-, m-, p-Nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid, 4-Chlor-

55 3-nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid, 2-Chlor-5-nitro-benzolsulfonsäure-chlorid, 4-Chlor-2-toluol-sulfonsäure-chlorid, 2-Chlor-4-toluol-sulfonsäure-chlorid, 1,3-Dimethyl-4-benzolsulfonsäure-chlorid, 1- bzw. 2-Naphthalinsulfonsäure-chlorid,

60 o-, m-, p-Methoxy-benzol-sulfonsäure-chlorid, o-, m-, p-Äthoxybenzol-sulfonsäure-chlorid bzw. die entsprechenden Arylsulfonsäure-bromide.

Als geeignete  $-\text{SO}_2$ -Aralkylreste einführende Acylierungsmittel seien beispielsweise Benzylsulfonsäure-chlorid oder Phenäthylsulfonsäurechlorid genannt.

Geeignete  $-\text{SO}_2$ -Cycloalkylreste einführende Acylierungsmittel sind beispielsweise Cyclohexylsulfonsäurechlorid oder 3-Chlorcyclohexylsulfonsäurechlorid.

Die Kondensation der o-Nitrohalogenbenzole (VIII) mit den Aminoazofarbstoffen (IX) zu den Farbstoffen der Formel (VII) werden in an sich bekannter Weise, beispielsweise in wässrigem Medium unter Zusatz von organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Glykolen in Gegenwart von säurebindenden Mitteln wie Alkalicarbonaten, Alkalibicarbonaten, Calciumcarbonat oder Magnesiumoxid durchgeführt. Man kann die Kondensation auch wasserfrei, z.B. in Glykol oder Glykolmonomethyläther in Gegenwart von Natriumacetat oder den oben genannten säurebindenden Mitteln durchführen. Für die Kondensation wendet man Temperaturen zwischen 50 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 150 °C an.

Die Diazotierung der Diazokomponenten (V) erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise in saurer wässriger Lösung oder Suspensionen mit Natriumnitritlösung, wobei die Diazotierungstemperaturen zwischen 0 und 20 °C liegen können, vorzugsweise jedoch zwischen 10 und 15 °C. Sie kann auch in organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Methylchlorid, Chloroform, Trichloräthylen, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid ausgeführt werden.

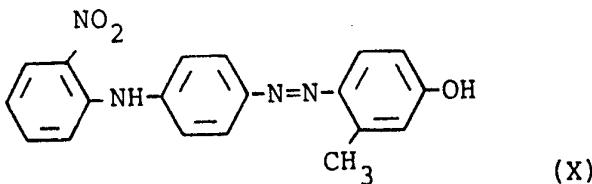
Die Kupplung der diazotierten Amine (V) mit den Phenolen der Formel (VI) zu den Azofarbstoffen (VII) erfolgt ebenfalls in üblicher Weise in wässrig-alkalischen oder organischen Medium. Die Azofarbstoffe der Formel (VII) können durch Abfiltrieren, gegebenenfalls nach Zugabe von Kochsalz, isoliert werden.

Die Veresterung der phenolischen Hydroxylgruppe mit Sulfonsäurehalogeniden geschieht in an sich bekannter Weise, zum Beispiel in wässrig-organischem Medium durch Zugabe des Sulfonsäurehalogenids zur Farbstofflösung oder Suspension in alkalischem Medium bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C vorzugsweise zwischen 40 und 70 °C.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Farbstoffe sind sehr farbstark und eignen sich zum Färben synthetischer Fasermaterialien, insbesondere von Polyamiden, wie z.B. Polycaprolactam, Polyhexamethylenediaminadipat oder Polyaminoundecansäure, ganz besonders aber von Polyester, wie Polyäthylenterephthalat und Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalat aus wässrigen Flotten oder organischen Lösungsmitteln. Die genannten Faserarten werden in ausgiebigen gelben bis orangefarbenen Tönen und mit guten Gebrauchseigenschaften, wie z.B. Licht- und Nassechtheiten, gefärbt.

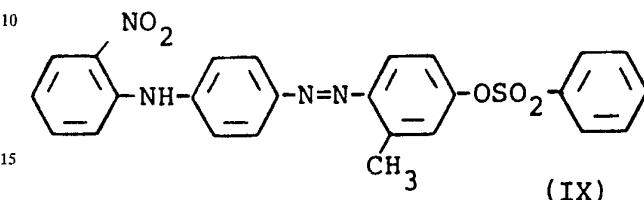
#### Beispiel 1

229 g 2-Nitro-4'-amino-diphenylamin werden in 1,2 l Wasser und 200 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert und bei 5–10 °C mit 700 ml einer 10%igen Natriumnitritlösung versetzt. Man röhrt 1,5 Stunden bei 5–10 °C nach und zerstört anschliessend den Nitritüberschuss mit Amidosulfinsäure. Bei 0–5 °C und pH 10 lässt man diese Diazoniumsalzsuspension zu 110 g m-Kresol, gelöst in 400 ml Wasser, zulaufen und hält dabei durch Zugabe von Natronlauge den pH-Wert bei 10 bis die Kupplung beendet ist. Der erhaltene Farbstoff der Formel



wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

10 g des Farbstoffes (X) werden in 100 ml Glykolmonomethyläther gelöst. Bei 50 °C und pH 10 tropft man 8 g Benzolsulfochlorid zu und hält dabei den pH-Wert bei 10. Es wird 10 Minuten lang bei 50 °C nachgerührt, anschliessend lässt man erkalten und saugt den erhaltenen Niederschlag ab. Das Produkt der Formel



wird mit Isopropanol gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

#### Färbebeispiele

1) 1 Teil des gemäss Beispiel 1 erhaltenen und nach üblichen Verfahren feindispersierten Farbstoffs wird in 2000 Teile Wasser eingerührt. Es wird mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 bis 6 eingestellt und mit 4 Teilen Ammoniumsulfat und 2 Teilen eines handelsüblichen Dispergiermittels auf Basis eines Naphthalinsulfinsäure-Formaldehyd-Kondensats versetzt. In die so erhaltene Färbeflotte bringt man 100 Teile eines Polyestergewebes auf Basis von Polyäthylenglykoltetraphthalat ein und färbt 1½ Stunden bei 120–130 °C. Nach anschliessendem Spülen, reduktiver Nachbehandlung mit einer 0,2%igen alkalischen Natriumdithionitlösung während 15 Minuten bei 60 °C, Spülen und Trocknen, erhält man eine rotstichig gelbe Färbung mit guten Echtheitseigenschaften, insbesondere guter Licht- und Sublimierechtheit.

2) 100 Teile eines Gewebes aus Polyäthylenterephthalatfasern werden bei Zimmertemperatur in ein Färbebad eingebracht, das aus 1 Teil des Monoazofarbstoffs des Beispiels 1 1000 Teilen Tetrachloräthylen bereitet ist. Das Bad wird unter lebhafter Flottenzirkulation innerhalb von 20 Minuten auf 110 °C erhitzt und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Dann wird die Flotte abgetrennt und das Gewebe mit frischem Tetrachloräthylen bei 40 °C gespült. Nach Abtrennen der Spülflotte wird das Färbegut durch Schleudern und Trocknen im Luftstrom vom anhaftenden Lösungsmittel befreit. Man erhält eine kräftige rotstichige Gelbfärbung von guten Allgemeinechtheiten.

3) Man trägt 0,1 g des gut dispersierten Farbstoffs gemäss Beispiel 1 bei 40 °C in 1 l Wasser ein, das außerdem 0,2 g di-naphthylmethansulfinsäures Natrium sowie 0,3 g Kresotinsäuremethylester enthält. In dieses Bad geht man mit 10 g eines Gewebes aus Polyäthylenterephthalat ein, erhält die Temperatur des Färbebads innerhalb von ca. 20 Minuten auf 100 °C und färbt bei dieser Temperatur 60–90 Minuten. Man erhält eine kräftige rotstichig gelbe Färbung mit guter Sublimier- und Lichtechtheit.

Zu ähnlichen Farbstoffen, die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie der nach Beispiel 1 erhaltene, gelangt man, wenn man die folgenden Diphenylamindiazokomponenten kuppelt und anschliessend die phenolische Hydroxylgruppe mit den angegebenen Acylierungsmitteln acyliert. Die Farbstoffe färben synthetische Fasermaterialien wie Polyester und Polyamide in rotstichig gelben Tönen mit guten Echtheiten, beispielsweise guten Licht- und Nassechtheiten.

Bsp.	Diazokomponente der 2-Nitro-4'-aminodiphenylamin-Reihe	Kupplungs-komponente	Acylierungsmittel
2+3	3'-Methoxy	m-Kresol	p-Chlor-benzol-sulfonsäure-chlorid
4	2'-Methyl	p-Kresol	o-Toluol-sulfonsäure-chlorid
5	4-Nitro-2',5'-dimethoxy	2,6-Diäthylphenol	Methan-sulfonsäure-chlorid
6	4-Nitro	o-Kresol	Phenäthylsulfonsäure-chlorid
7	4-Dimethylaminosulfonyl	p-tert-Butylphenol	Cyclohexylsulfonsäure-chlorid
8	4-Dibutylaminosulfonyl-3'-äthoxy	Phenol	2-Chlor-4-toluol-sulfonsäure-chlorid
9	4-Nitro-5-chlor	p-Chlorphenol	1-Naphthalinsulfonsäure-chlorid
10	4-Diphenylaminosulfonyl-2'-äthyl	o-sek-Butylphenol	Benzol-sulfonsäure-chlorid
11	4-Benzylmethylaminosulfonyl	o-Kresol	p-Toluol-sulfonsäure-bromid
12	4-(N-2-Phenäthyl-N-methyl)-amino-sulfonyl-3'-methy	m-Äthoxyphenol	Butan-sulfonsäure-chlorid
13	4-Äthylsulfonyl	p-Kresol	2,5-Dichlor-benzol-sulfonsäurechlorid
14	4-Benzylsulfonyl	m-Kresol	Benzol-sulfonsäure-chlorid
15	4-Cyano-2'-methylsulfonyl	Phenol	p-Nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid
16	4-Diphenylaminocarbonyl	Phenol	o-Chlor-benzol-sulfonsäure-chlorid
17	4-Diäthylaminocarbonyl-2'-5'-dichlor	p-Äthylphenol	Chlor-butan-sulfonsäure-chlorid
18	4-N-Morpholinyl-(1)-carbonyl	o-Chlorphenol	Dimethylamino-sulfonsäure-chlorid
19	4-N-Pyrrolidinyl-(1)-carbonyl-3'-methoxy	o-Phenylphenol	Oktan-sulfonsäure-chlorid
20	4-Methoxycarbonyl-3'-chlor	Phenol	Benzylsulfonsäure-chlorid
21	4-Äthoxy-3'-dimethylaminosulfonyl	m-Kresol	m-Chlor-benzolsulfonsäure-chlorid
22	4-Butoxycarbonyl-3'-äthyl	o-Isopropylphenol	o-Toluolsulfonsäure-chlorid
23	4-Di-(2-cyanäthyl)-aminosulfonyl	Phenol	Benzol-sulfonsäure-chlorid
24	4-N-Morpholinyl-(1)-sulfonyl-3'-methoxy	m-Kresol	Methan-sulfonsäure-chlorid
25	6-Nitro-3'-benzylmethylamino-sulfonyl	Phenol	m-Toluol-sulfonsäure-chlorid
26	4-p-Chlorphenylmethylaminosulfonyl-3'-methyl	o-Äthylphenol	m-Nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid
27	4-N-Cyclohexyl-N-methylaminosulfonyl	o-Kresol	3,4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-chlorid
28	4-Nitro-2'-methoxy-5'-methyl	m-Kresol	p-Toluol-sulfonsäure-chlorid
29	4,6-Dinitro-2'-chlor-5'-methoxy	p-Kresol	p-Chlor-benzol-sulfonsäure-chlorid
30	4-Dimethylaminosulfonyl	o-Phenylphenol	Benzol-sulfonsäure-chlorid
31	4-Benzylmethylaminosulfonyl	Phenol	Butan-sulfonsäure-chlorid
32	4-Diphenylaminosulfonyl	p-tert-Butylphenyl	o-Toluol-sulfonsäure-chlorid
33	4-N-Butyl-N-äthylaminosulfonyl	m-Äthylenphenol	Methan-sulfonsäure-chlorid
34	4-Nitro	p-Phenylphenol	4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure chlorid
35	4-(N-2-Phenäthyl-N-äthyl)-aminosulfonyl	Phenol	p-Toluol-sulfonsäure-chlorid
36	4-(N-3'-Sulfolanyl)-sulfamoyl	p-Kresol	Chlorbutan-sulfonsäure-chlorid
37	4-Phenoxy sulfonyl	Phenol	Benzolsulfonsäure-chlorid
38	4-Äthoxysulfonyl	m-Kresol	Methansulfonsäure-chlorid
39	4-Phenoxy sulfonyl	m-Kresol	p-Toluolsulfonsäure-chlorid
40	4-Benzoyloxysulfonyl	Phenol	Benzolsulfonsäure-bromid
41	4-Phenoxy carbonyl	Phenol	m-Chlor-benzol-sulfonsäure-chlorid
42	4-Cyano	m-Chlorphenol	Benzolsulfonsäure-chlorid
43	4-Trifluormethyl	4-Hydroxy-diphenyl	p-Toluolsulfonsäure-chlorid
44	4-Dimethylaminocarbonyl-3'-methoxy	3-Chlor-2-hydroxy-diphenyl	Methan-sulfonsäure-chlorid
45	4-Benzylcarbonyl-3'-methyl	Phenol	o-Chlor-benzol-sulfonsäure-chlorid
46	4-Rhodano	o-Kresol	m-Toluol-sulfonsäure-chlorid
47	4-Methoxy	o-Chlorphenol	Benzolsulfonsäure-chlorid
48	4-Phenoxy-3'-methyl	1-Hydroxy-4-äthyl-benzol	Butansulfonsäure-chlorid
49	4-Butylmercapto	p-Kresol	o-Toluol-sulfonsäure-chlorid
50	4-(p-Toluolmercapto)	4-Hydroxy-diphenyl	2,5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-chlorid
51	4-Diäthylamino	m-Kresol	Oktan-sulfonsäure-chlorid
52	4-Methyl-3'-methoxy	Phenol	Benzolsulfonsäure-chlorid
53		p-Kresol	p-Toluol-sulfonsäurechlorid
54	-4'-methyl	o-Chlorphenol	Methan-sulfonsäure-chlorid
55	-4'-methoxy	4-Hydroxy-diphenyl	Benzolsulfonsäure-chlorid
56	4-Nitro	m-Kresol	o-Toluol-sulfonsäure-chlorid
57	4-Nitro-4'-methyl	p-Chlorphenol	o-Nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid
58	4-Cyano	Phenol	Benzolsulfonsäure-chlorid
59	4-Trifluormethyl	o-Kresol	p-Chlor-benzol-sulfonsäure-chlorid
60	4-Trifluormethyl-4'-methoxy	1-Hydroxy-4-äthyl-	Butan-sulfonsäure-chlorid

Bsp. Diazokomponente der 2-Nitro-4'-aminodiphenylamin-Reihe

- 61 4-Phenylaminosulfonyl  
62 4-Methylsulfonyl-4'-chlor  
63 4-Phenoxy sulfonyl  
64 4-Äthoxysulfonyl-4'-methyl  
  
65 4-Methyläthylaminocarbonyl  
66 4-Phenoxy carbonyl  
67 4-Butoxy

Kupplungs-  
komponente

- benzol  
p-Kresol  
m-Chlorphenol  
Phenol  
4-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol  
o-Kresol  
p-Kresol  
3-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol

Acylierungsmittel

- o-Toluol-sulfonsäure-chlorid  
m-Chlor-benzol-sulfonsäure-chlorid  
Benzolsulfonsäure-chlorid  
Methan-sulfonsäure-chlorid  
  
m-Nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid  
p-Toluol-sulfonsäure-chlorid  
Benzolsulfonsäure-chlorid